

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-174873

(43)Date of publication of application : 09.09.1985

(51)Int.Cl. C23C 14/02
C23F 4/00

(21)Application number : 59-031123 (71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 20.02.1984 (72)Inventor : SANKI SADAHIKO
MIYAKE YASUHIKO
SATO JUNICHI

(54) PRETREATMENT OF METALLIC SUBSTRATE FOR VAPOR DEPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the cleanliness of the surface of a metallic substrate for vapor deposition by impressing a high frequency electric field to a gaseous mixture obtd. by adding a very small amount of gaseous hydrogen to an inert gas and by utilizing generated plasma for subjecting the substrate to ion bombardment.

CONSTITUTION: To an inert gas such as Ar, He or Xe under $\geq 10^{-4}$ Torr pressure is added 0.1W10vol% gaseous hydrogen. A high frequency or DC electric field is impressed to the gaseous mixture to generate plasma, and a metallic substrate for vapor deposition is subjected to ion bombardment with the plasma. By this treatment an oxide film on the surface of the substrate is removed to clean the surface. The metallic substrate is made of Cu, a Cu alloy, Fe, an Fe alloy or the like, and the treatment time can be considerably reduced by preheating the substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

PAT-NO: JP360174873A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60174873 A
TITLE: PRETREATMENT OF METALLIC SUBSTRATE FOR VAPOR DEPOSITION
PUBN-DATE: September 9, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
SANKI, SADAHIKO
MIYAKE, YASUHIKO
SATO, JUNICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

| | |
|-------------------|---------|
| NAME | COUNTRY |
| HITACHI CABLE LTD | N/A |

APPL-NO: JP59031123

APPL-DATE: February 20, 1984

INT-CL (IPC): C23C014/02, C23F004/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the cleanliness of the surface of a metallic substrate for vapor deposition by impressing a high frequency electric field to a gaseous mixture obtd. by adding a very small amount of gaseous hydrogen to an inert gas and by utilizing generated plasma for subjecting the substrate to ion bombardment.

CONSTITUTION: To an inert gas such as Ar, He or Xe under $\geq 10^{-4}$ Torr pressure is added 0.1% to 10% gaseous hydrogen. A high frequency or DC electric field is impressed to the gaseous mixture to generate plasma, and a metallic substrate for vapor deposition is subjected to ion bombardment with the plasma. By this treatment an oxide film on

the surface of the substrate is removed to clean the surface. The metallic substrate is made of Cu, a Cu alloy, Fe, an Fe alloy or the like, and the treatment time can be considerably reduced by preheating the substrate.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-174873

⑫ Int.Cl.

C 23 C 14/02
C 23 F 4/00

識別記号

厅内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月9日

7537-4K
7011-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 蒸着用金属基板の前処理方法

⑮ 特願 昭59-31123

⑯ 出願 昭59(1984)2月20日

⑰ 発明者 参木 貞彦 土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社金属研究所内
 ⑱ 発明者 三宅 保彦 土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社金属研究所内
 ⑲ 発明者 佐藤 淳一 土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社金属研究所内
 ⑳ 出願人 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ㉑ 代理人 弁理士 佐藤 不二雄

明細書

1. 発明の名称

蒸着用金属基板の前処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 蒸着用金属基板を不活性ガスのプラズマによりイオン衝撃処理することにより該基板表面の酸化膜を除去し清浄化する方法において、前記不活性ガスに微量の水素ガスを添加して得られる混合ガスに高周波電解又は直流電界を印加することにより生成するプラズマを用いることを特徴とする蒸着用金属基板の前処理方法。

(2) 蒸着用金属基板が銅、銅合金、鉄又は鉄合金から成ることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の蒸着用金属基板の前処理方法。

(3) 不活性ガスがアルゴン、ヘリウム、キセノン、クリプトン又はこれらの混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の蒸着用金属基板の前処理方法。

(4) 不活性ガスの圧力を 10^{-4} トル以上とする

ことを特徴とする特許請求の範囲第(1)～(3)項の中のいずれか1項記載の蒸着用金属基板の前処理方法。

(5) 水素ガスの添加量を0.1～1.0 vol%とすることを特徴とする特許請求の範囲第(1)～(4)項の中のいずれか1項記載の蒸着用金属基板の前処理方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景と目的〕

本発明は蒸着用の金属基板、特に銅、銅合金、鉄、又は鉄合金製基板のイオン衝撃による前処理方法に関するものである。

従来、蒸着用の金属基板の前処理方法として、先ず基板を溶剤又はアルカリ溶液などで脱脂した後、アルゴンガス等の不活性ガスのプラズマによりイオン衝撃処理することにより基板表面の酸化膜を除去し清浄化することが一般に行われている。しかし基板表面の状態によつては、例えば酸化膜の厚い場合あるいは酸化膜の下地金属との密着性が強固な場合には必ずしも酸化膜の除去が十分で

なく、蒸着後生成した蒸着膜の基板に対する密着性が低下する恐れがある。そこでその対策としてイオン衝撃の時間を長くしたり、あるいはイオン衝撃の温度を高くする等の方法が採られているが、生産性の低下あるいは基板の温度上昇による基板が変質したり、又は部分的に微細の酸化膜が残存し、蒸着後の加熱あるいは腐食環境への曝露に際し膨れを生ずる場合がある。

このような従来技術の状況に鑑み、清浄化能力に一層優れた、かつ能率的なイオン衝撃処理法の出現が望まれていた。特に近年、エレクトロニクス製品の性能向上と信頼性の向上に伴い、蒸着膜に対しても同様の要求がなされており、そのために基板清浄度の可及的向上が不可欠であり、上記処理法の出現が望まれる所以でもある。

したがつて、本発明の目的は前記した従来技術の欠点を解消し、清浄度のより高い蒸着用基板表面を得るために新規なイオン衝撃処理方法を提供することにある。

要の清浄度を得るのに要する処理時間が大幅に短縮される。

[実施例]

実施例1

1.0×10^{-4} トルのアルゴンガス中に0～15 vol %の範囲の種々の体積比で水素ガスを添加したArとH₂の混合ガスに400Wの高周波電界を印加してプラズマ化した雰囲気中で、予め溶剤脱脂した硬質純銅基板を特に予熱することなく10分間イオン衝撃処理した後、 1.0×10^{-5} トルの真空度で且つ予熱せずに該基板に99.99%純度のAlを2μmの厚さだけ真空蒸着した。こうして得られたAl蒸着膜を温度95°C、湿度90%の雰囲気に約30時間放置し、その表面を観察したところ第1表に示す通りの結果が得られた。

[発明の概要]

本発明の要旨とするとところは、アルゴン等の不活性ガスに微量の水素ガスを添加して得た混合ガスに高周波電界又は直流電界を印加することにより生成するプラズマを蒸着用金属基板のイオン衝撃処理に利用したことにある。

前記混合ガスの主成分となる不活性ガスとしてはアルゴンの他、ヘリウム、キセノン、クリプトン、又はこれらの混合ガスが用いられる。

不活性ガスの圧力は 10^{-4} トル以上であることが好ましい。何故なら、前記圧力が 10^{-4} トルより小さい場合には高周波電界又は直流電界によるプラズマ励起が困難になるからである。

不活性ガスに対する水素ガスの添加量は0.1～1.0容積%とすることが好ましい。何故なら、0.1容積%未満では基板表面の清浄化効果が顕著でなく、また1.0容積%を超える量ではその効果が飽和する傾向にあるからである。

なお、被処理材としての蒸着用金属基板は特に加熱しなくてもよいが、加熱することによつて所

第1表

| 試料番号 | Arガスに対するH ₂ ガス添加量(vol%) | 蒸着時の基板温度(°C) | 蒸着したAl膜の高温高湿処理後の膨れ発生個数(個/cm ²) |
|------|------------------------------------|--------------|--|
| 1 | 0 | 20 | 679 |
| 2 | 0.05 | " | 630 |
| 3 | 0.1 | " | 48 |
| 4 | 0.5 | " | 13 |
| 5 | 1.0 | " | 1 |
| 6 | 5.0 | " | 1 |
| 7 | 10.0 | " | 0 |
| 8 | 15.0 | " | 0 |
| 9 | 0 | 400 | 62 |

上表において、蒸着膜に膨れを発生したということは蒸着膜と基板金属の間の密着性が十分でないことを意味するものであり、従つて膨れの発生個数が多いほど密着性が低いものと考えられ、膨れ発生個数を密着性の指標とすることはできる。

表から明らかなように、Arガス中にH₂ガスを

添加しない場合あるいは 0.1 vol\% 以下の添加量では膨れの発生個数が非常に多いが、 0.1 vol\% 以上の添加量では著しく減少し、密着性に及ぼす効果が極めて大きいことが分る。

なお、水素を添加することなくアルゴンガスのみでイオン衝撃した基板で水素添加した場合と同様の密着性を確保しようとする場合には試料番号9で示されるように真空蒸着時の基板温度を少くとも 400°C 以上に加熱する必要がある。しかしその際蒸着したAlと基板の成分であるFe又はNiとが反応して金属間化合物が生成し膜質が劣化する懼れがあり、又このような加熱温度では硬質銅板が軟化し機械的強度が低下する等の問題が発生する。これらの点からみても、水素添加したアルゴンプラズマでイオン衝撃した基板が所要の密着性を確保しながら低温で真空蒸着可能なことの工業的価値が如何に大きいものであるかが分る。

実施例 2

2.0×10^{-4} トルのアルゴンガス単体、及びこれに 1 vol\% の水素ガスを添加した混合ガスに400

Wの高周波電界を印加して得たプラズマ雰囲気中で、予め溶剤脱脂したFe-42%Ni合金板を10分間イオン衝撃処理した後、 1.0×10^{-5} トルの真空中で且つ予熱せずに該基板に99.99%純度のAlを $2\mu\text{m}$ の厚さだけ真空蒸着した。一方、従来から行われている方法として前記のFe-42%Ni合金板を溶剤脱脂後、酸化膜を除去するため濃度の希薄な酸（例えば塩酸、硫酸）溶液で洗浄し、次いで400Wの高周波電界を印加してプラズマ化したアルゴンガス（圧力 2.0×10^{-4} トル、水素無添加）中でイオン衝撃した後、上記と同様の条件でAlを真空蒸着した。その結果、湿式前処理として溶剤脱脂のみの場合には、アルゴンガス単体でイオン衝撃処理したときの高温高湿試験後の蒸着膜の膨れ発生個数が $300\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以上に達したのに対し、水素ガスを添加したアルゴンガス中でイオン衝撃処理したときの膨れ発生は皆無であり、湿式前処理として溶剤脱脂と酸洗とを併用した従来方法による試料の膨れ発生個数が約 $70\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以上であるのと比較しても格段に優れた密着性を示した。

〔発明の効果〕

以上の説明からも明らかのように、本発明によれば主成分であるアルゴンガスのイオン衝撃による酸化膜の剥離効果に加えて高周波電解又は直流電界により励起もしくはイオン化した水素ガスによる還元作用（励起した水素原子又は水素イオンは分子状の水素と比較して非常に強力な還元作用を有する。）が重複するために、特に下地金属との親和性の大きい酸化膜や延性に富む酸化膜などのイオン衝撃では剥離しにくい酸化膜の除去に大きな効果を有し、それによつて以下に列挙する通りの効果が得られる。

- (1) 表面清浄度の優れた基板表面が得られ、蒸着膜の密着強度を上げることができる。
- (2) 所要の密着強度を得るために蒸着時の基板加熱温度を低下させることができ、従つて基板の加熱による変質あるいは基板と蒸着金属との間の拡散を減少させ、かつ金属間化合物の生成を阻止することができ、その結果高品質の蒸着膜が得られる。

(3) 基板の前処理法としての酸化膜除去のための酸洗を省略することができ、低温蒸着が可能となり、かつ蒸着後の冷却期間が不要となり、それによつて前処理を含めた蒸着の全工程が短縮、能率化される。

(4) イオン衝撃時の基板温度を低下させることができ、従つて基板の変質を防止することができる。

代理人 弁理士 佐藤 不二雄

